

CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Volume 2020 | Number 2

Article 10

June 2020

VINYLATION BY 3,6-DIMETHYLOCTIN-4-DIOL-3,6 ACETYLENE

YUSUPOVA Lola

Tashkent chemical-technological Institute, lolayusupova4@gmail.com

ABDUKARIMOVA Saida

Tashkent chemical-technological Institute, S.Abdukarimova_75@mail.ru

RAJABOV Rustambek

Tashkent chemical-technological Institute, Rus_rock@bk.ru

KHALIMOVA Oygul

Tashkent chemical-technological Institute, oygul1988@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Lola, YUSUPOVA; Saida, ABDUKARIMOVA; Rustambek, RAJABOV; and Oygul, KHALIMOVA (2020) "VINYLATION BY 3,6-DIMETHYLOCTIN-4-DIOL-3,6 ACETYLENE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2020 : No. 2 , Article 10.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2020/iss2/10>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

VINYLATION BY 3,6-DIMETHYLOCTIN-4-DIOL-3,6 ACETYLENE

Lola YUSUPOVA¹ (lolayusupova4@gmail.com), Saida ABDUKARIMOVA¹ (S.Abdukarimova_75@mail.ru), Rustambek RAJABOV¹ (Rus_rock@bk.ru), Oyul KHALIMOVA¹ (oygul1988@mail.ru), Suvankul NURMANOV² (nurmanov_se@mail.ru)
¹Tashkent chemical-technological Institute, Tashkent, Uzbekistan
²National university of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

The aim of the research work elaboration of technology of obtaine of acetylene diols and their vinyl ethers. Reaction of formation mono di vinyl ethers as a result vinyl 3,6-dimetyloktin-4-diol-3,6 by acetylene, and also influence of solvents, the catalyst and its quantity, duration of reaction, temperatures is investigated. Are defined speed of reaction. Recommended vinyl 3,6-dimetyloktin-4-diol-3,6 acetylene in the presence of highly basic systems at atmospheric pressure.

Keywords: methyl ethyl ketone, 3,6-dimethyloctin-4-diol-3,6, vinyl ethers, homogeneous catalysis, acetylenic diol, KOH-DMSO

ВИНИЛИРОВАНИЕ 3,6-ДИМЕТИЛОКТИН-4-ДИОЛА-3,6 АЦЕТИЛЕНОМ

Лола ЮСУПОВА (lolayusupova4@gmail.com)¹, Саида АБДУКАРИМОВА¹ (S.Abdukarimova_75@mail.ru), Рустамбек РАЖАБОВ¹ (Rus_rock@bk.ru), Ойгул ХАЛИМОВА¹ (oygul1988@mail.ru), Суванкул НУРМАНОВ² (nurmanov_se@mail.ru)
¹Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан
²Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

Целью исследования является разработка технологии получения ацетиленовых диолов и их виниловых эфиров. Исследована реакция образования моно- и дивиниловых эфиров в результате винилирование 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 ацетиленом, а также влияние растворителей, катализатора и его количества, продолжительности реакции, температуры. Определены скорость реакции. Рекомендовано винилирование 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 ацетиленом в присутствии высокоосновных систем при атмосферном давлении.

Ключевые слова: метилэтилкетон, 3,6-диметилоктин-4-диола -3,6, винилирование, гомогенный катализ, ацетиленовые диолы, KOH-DMCO

3,6-DIMETILOKTIN-4-DIOL-3,6 NI ATSETILEN BILAN VINILLASH

Lola YUSUPOVA¹ (lolayusupova4@gmail.com), Saida ABDUKARIMOVA¹ (S.Abdukarimova_75@mail.ru), Rustambek RAJABOV¹ (Rus_rock@bk.ru), Oyul KHALIMOVA¹ (oygul1988@mail.ru), Suvankul NURMANOV² (nurmanov_se@mail.ru)
¹Toshkent kimyo-texnologiya institute, Toshkent, O'zbekiston
²O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi atsetilen dioli va ularning vinil efirlarini ishlab chiqarish texnologiyasini yaratishdan iborat. 3,6-dimetiloktin-4-diol-3,6 ni atsetilen ishtirokida vinillash reaksiyasi natijasida 3,6-dimetiloktin-4-diol-3,6 ni mono va divinil efirlarining hosil bo'lishi o'rganildi. Jarayonga erituvchi, katalizator tabiati va miqdori, reaksiya davomiyligi, harorat tasiri urganildi va reaksiya tezligi aniqlandi. Atmosfera bosimi sharoitida 3,6-dimetiloktin-4-diol-3,6 ni atsetilen bilan yuqori asosli sistemalar ishtirokida vinillash jarayonlari tavsifiya etilgan.

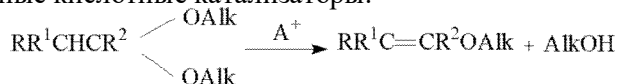
Kalit so'zlar: metil etil keton, 3,6-dimetiloktin-4-diol-3,6, vinillash, gomogen kataliz, atsetilen dioli, KOH-DMSO

Введение

В настоящее время продукты на основе ацетилена используются в химическом производстве, технике, медицине для получения рост регулирующих препаратов и пестицидов, легкой промышленности, парфюмерии, пищевой и других областях. Особое внимание уделяется технологии производства виниловых эфиров и на их основе новых лекарственных препаратов, уникальных полимерных материалов, высококачественных растворителей для радиотехники, а также реагентов для направленного органического синтеза [1-4].

Для синтеза разнообразных виниловых эфиров для исследовательских целей широко используется открытый Ватанабе способ перевинилирования доступных виниловых эфиров спиртов и кислот другими спиртами и диолами в присутствии солей ртути, палладия или иридия [5].

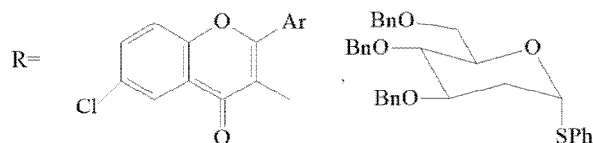
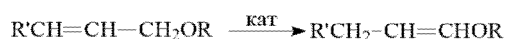
Вторым по значимости методом синтеза винилалкиловых эфиров можно считать реакцию деалкоксилирования ацеталей [2], для ускорения которой обычно используют разнообразные кислотные катализаторы:



$\text{R, R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alk, OAlk, ClAlk}$; $\text{R} = \text{H, R}^1 + \text{R}^2 = \text{cyclo-Alk}$
 $\text{A}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3 + \text{Et}_3\text{N},$
 $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3$

1,2-Дивинилокси-1- и 1,2-дивинилокси-2-пропены (I), (II) впервые были получены с суммарным выходом 68% при нагревании (100-110 °C) глицерина и ацетилена в сверхосновной системе KOH-DMCO, успешно зарекомендовавшей себя в реакциях винилирования. Синтез пропенов (I) и (II) осуществляли в автоклаве под давлением ацетилена с использованием значительного избытка (90-130 мол%) KOH по отношению к глицерину. В этих условиях образуется также 4-винилоксиметил-2-метил-1,3-диоксолан с выходом до 9% [13].

β-Замещенные виниловые эфиры можно получить также изомеризацией аллиловых эфиров под действием сильных оснований [8] или металлокомплексных катализаторов [8,10]. По этому методу в присутствии комплексов рутения моноаллиловые эфиры диолов легко изомеризуются в соответствующие моновиниловые (1-пропениловые) эфиры диолов [11]:



$\text{R}' = \text{H, COOCH}_3$

кат=BuOK—DMCO, (Ph₃P)₃RuCl₂, (Ph₃P)₃RhCl n—BuLi, hv

Таблица 1

Некоторые физико-химические константы моно- и дивинил производных 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6

Моно - и дивиниловый эфиры	Растворитель: бензол	Растворитель: ДМСО	Выход, %	n_{20}^D
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	25,6		25,6	1,4700
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH} \quad \text{O}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	13,1	57	57	1,4788

Для синтеза разнообразных виниловых эфиров для исследовательских целей широко используется открытый Ватанабе способ перевинилирования доступных виниловых эфиров спиртов и кислот другими спиртами и диолами в присутствии солей ртути, палладия или иридия [5].

Известно, что винилирование предельных спиртов хорошо изучено, а ацетиленовых спиртов и диолов изучено недостаточно.

Целью исследования является разработка технологии получения ацетиленовых диолов и их виниловых эфиров.

Объекты и методы исследования

В четырёхгорлую колбу, снабжённую обратным холодильником, термометром и трубкой для подачи ацетилена, помещали 0,85 г КОН (20% от количества диола) и 100 мл ДМСО, нагревали до 100 °С при перемешивании, затем медленно охлаждали до температуры 35-40 °С. Добавляли 4,25 г (0,025 моль) 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и после образования алкоголята пропускали ацетилен.

Винилирование осуществляли при постоянном интенсивном перемешивании раствора при температуре 100 °С. Через 6 часов реакционную смесь охлаждали, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки высушивали, растворитель отгоняли перегонкой в вакууме при комнатной температуре и затем в охлаждаемую ловушку собирали 2,76 г продукта (выход 53%) с $T_{\text{кип}}=130-133$ °С при 15 ммрт.ст.; $d_4^{20}=1,1200$ г/см³.

Таблица 2

Влияние температуры на выход моно-и дивинилового эфиров 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6

Температура, °С	Выход винилового эфира диола, %	
	Моновиниловый	Дивиниловый
60	11,2	18,5
70	13,0	26,0
80	14,5	35,6
90	9,6	41,4
100	-	46,4
110	-	43,0
120	-	32,4

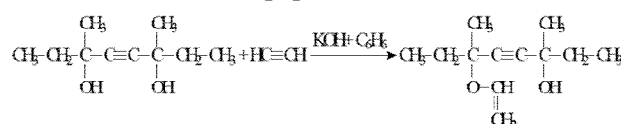
Данная реакция изучена также в растворе бензола (катализатор КОН в количестве 20% от количества диола) при различных температурах по выше описанной методике.

Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), идентификацию и индивидуальность продуктов реакции осуществляли на основании совокупности данных методов газовой хроматографии (хроматограф CHROM-5 с пламенно-ионизационным детектором, Россия), ИК (спектрофотометр Specord-20, Германия), ¹H ЯМР (спектрометр Varian, 100 MHz, США) и электронной спектроскопии (спектрофотометр СФ-4А, Россия).

Результаты и обсуждение

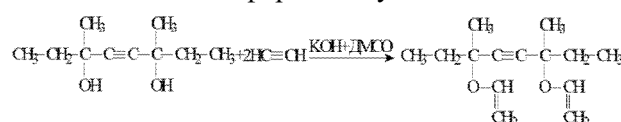
Проведено винилирование синтезированного 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 ацетиленом в растворе бензола в присутствии КОН в качестве катализатора и в системе КОН-ДМСО.

В растворе бензола реакция винилирования протекает за счет одной OH- группы с образованием моновинилового эфира ацетиленового диола:



Выход продукта составил 25,6%. В ходе реакции также образуется дивиниловый эфир ацетиленового диола в количестве 5-10%. Причина низкого выхода заключается в том, что КОН не растворяется в растворителе и не может работать в полной мере в качестве катализатора.

При проведении реакции в суперосновной среде в системе КОН - ДМСО, в основном, образуется дивиниловый эфир исследуемого диола:



В присутствии КОН 20% от количества диола дивиниловый эфир образуется с выходом 53%, а в присутствии КОН 50% от количества диола выход эфира увеличивается до 57% при температуре 97-100 °С. С увеличением температуры реакции до 120-125 °С выход дивинилового

Таблица 3

Кинетические параметры винилирования 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6

Температура реакции, °C	Время реакции, час	Количество продукта		Выход дивинилового эфира		Средняя скорость реакции		1+lgW
		г	моль	%	моль/л	%/час	моль/л·час (W)	
80	2	1,78	0,0092	18,4	1,00	9,2	0,50	0,69
	3	3,45	0,0178	35,6	1,96	11,87	0,65	0,813
	4	3,63	0,0187	37,4	3,01	9,35	0,50	0,69
90	2	3,12	0,0161	32,1	1,71	16,05	0,86	0,93
	3	4,02	0,0207	41,4	2,20	13,80	0,73	0,86
	4	4,12	0,0212	42,5	2,28	10,63	0,57	0,76
100	2	3,72	0,0192	38,5	2,04	19,65	1,02	0,99
	3	4,50	0,0232	46,4	2,44	15,47	0,81	0,91
	4	4,56	0,0235	47,0	2,47	11,75	0,62	0,79
110	2	4,22	0,0218	43,5	2,27	21,75	1,14	0,94
	3	4,66	0,0240	48,0	2,45	16,00	0,82	0,91
	4	4,60	0,0237	47,4	2,44	11,85	0,61	0,79

го эфира в незначительной степени снижается и составляет 55%. что объясняется тем, что при высоких температурах под действием щелочи начинается частичное разложение ацетиленового диола на исходный кетон и ацетилен; полученные экспериментальные результаты по синтезу виниловых эфиров ацетиленовых диолов приведены в таблице 1.

Для выяснения влияния температуры на протекание винилирования 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 реакцию проводили в интервале температур 60-120 °C, количество катализатора составляло 45% от массы диола. При этом полученные результаты приведены в таблице 2.

Результаты показали, что при более низких температурах (60-70 °C) образуется смесь моно - и дивинилового эфиров 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6. Причем во всех случаях выход дивинилового эфира больше, чем моновинилового. Наблюдается, что с увеличением температуры в интервале 60-80 °C выход моновинилового эфира увеличивается с 11,3 до 14,5%, а повышение температуры до 90 °C уменьшает его выход до 9,6%. При температуре выше 90 °C моновиниловый эфир не образуется. С увеличением температуры образование дивинилового эфира проходит через максимум при 100 °C и составляет 46,4%.

Образование, в основном, дивинилового эфира можно объяснить тем, что при каталитическом винилировании 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 лимитирующей стадией реакции является образование моновинилового эфира.

Надо отметить, что в литературе имеются данные о том, что с увеличением кислотности спиртов затрудняется их винилирование. Кислотность диола больше, чем одноатомного спирта. При винилировании диола, так как кислотность больше, первые гидроксильные группы трудно винилируются с образованием моновинилового эфира (т.е. одноатомного ацетиленового спирта). После этого кислотность молекулы

меняется и происходит образование дивинилового эфира с большей скоростью, чем моновинилового. При высоких температурах (выше 90 °C), моновиниловый эфир не образуется, т.е. полностью переходит в дивиниловый эфир. С увеличением температуры до 100 °C скорость реакции и выход дивинилового эфира увеличиваются. Дальнейшее увеличение температуры (120 °C) приводит к уменьшению растворимости ацетилена, а также частичному разложению ДМСО (запах сульфида водорода), за счет этих явлений резко снижается выход продукта.

При этом наблюдается накопление смолистых веществ в составе катализатора.

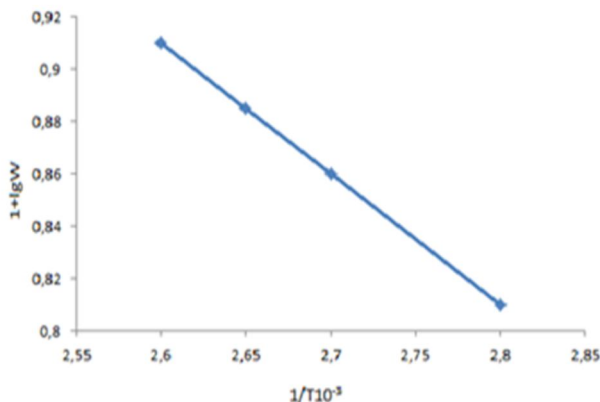
В проведенных процессах особое место занимает изучение кинетических параметров реакции. Исходя из этого была исследована кинетика винилирования 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6. Процесс проводили в интервале температур 80-110 °C, продолжительность 2-4 часа, количество катализатора составляло 45% от массы диола. Полученные данные приведены в таблице 3.

Результаты показали, что с увеличением температуры выход дивинилового эфира увеличивается. Изучением реакции при различном времени протекания (2, 3, 4 часа) и температурах выявило, что при более низких температурах (80-100 °C) с увеличением продолжительности реакции выход дивинилового эфира увеличивается, а при 110 °C его выход проходит через максимум и за 3 часа составляет 48,0%.

Дальнейшее повышение температуры приводило к незначительному уменьшению его выхода. Известно, что с увеличением температуры скорость реакции увеличивается, при продолжительности 3 часа скорость данной реакции при температурах 80, 90, 100 и 110 °C соответственно составляет 0,65, 0,73, 0,81 и 0,82 моль/л·час.

На основе этих кинетических данных построен график зависимости lgW от 1/T для реакции винилирования диола 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 (рис.).

CATALYSIS AND REACTION ENGINEERING

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗА И РЕАКЦИЙ
KATALIZ VA REAKSIYA TEXNOLOGIYASI

Зависимость $\lg W$ от $1/T$ для реакции винилирования 3,6-диметилоксин-4-диола-3,6

На основе полученного графика рассчита-

на энергия активации процесса, которая равна 39,8 кДж/моль.

Заключение

Определены оптимальные условия винилирования 3,6-диметилоксин-4-диола-3,6, обеспечивающие максимальный выход дивинилового эфира 3,6-диметилоксин-4-диола-3,6. Наилучшее действие в качестве растворителя из исследованных бензол, диметилсульфоксид, оказывает диметилсульфоксид. С увеличением времени протекания реакции выход дивинилового эфира возрастает, достигая максимума через 3 часа. Относительно низкая величина рассчитанной энергии активации, равная 39,8 кДж/моль, свидетельствует о достаточно высокой скорости протекания реакции винилирования 3,6-диметилоксин-4-диола-3,6.

REFERENCES

- Edathyl J., Nguyen J., Hughes K., Boyko W. J., Giuliano R. M. Synthesis of vinyl- α -D-glucopyranosides from mixed acetal glycosides. *J. Carbohydr. Chem.*, 2001, vol. 20, no. 1, pp. 81-85.
- Trofimov B.A. Acetylene and its derivatives in reactions with nucleophiles: recent advances and current trends. *Curr. Org. Chem.*, 2002, vol. 6, no. 13, pp. 1121-1162.
- Temkin O.N. Khimiya atsetilena «Atsetilenovoye derevo» v organicheskoy khimii XXI veka [Chemistry of acetylene «Acetylene tree» in organic chemistry of the XXI century] *Soros Educational Journal*, 2001, vol. 6, no. 6, pp. 35-38.
- Nevado C., Cardenas D.J., Echavarren A.M. Reaction of enol ethers with alkynes catalyzed by transition metals: 5-exo-dig versus 6-endo-dig cyclizations via cyclopropyl platinum or gold carbene complexes. *Chem. Eur. Journal*, 2003, vol. 9, no. 11, pp. 2627-2635.
- Okimoto Y., Sakaguchi S., Ishii Y. Development of a highly efficient catalytic method for synthesis of vinyl ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, no. 8, pp. 1590-1591.
- Surprenant S., Chan W.Y., Berthelette C. Efficient synthesis of substituted vinyl ethers using the Julia olefination. *Org. Lett.*, 2003, vol. 5, no. 25, pp. 4851-4854.
- Godage H.Y., Fairbanks A.J. Stereo selective synthesis of C-glycosides via Tebbe methyl enation and Claisen rearrangement. *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol. 41, no. 39, pp. 7589-7593.
- Kaur S., Crivello J.V., Pascuzzi N. Synthesis and cationic photo polymerization of 1-butenyl and 1-pentenyl ethers. *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, 1999, vol. 37, no. 2, pp. 199-209.
- Seward C.M., Cumpstey I., Aloui M., Ennis S.C., Redgrave A.J., Fairbanks A.J. Stereo selective *cis* glycosylation of 2-O-allyl protected glycosyl donors by intermolecular aglycon delivery. *Chem. Commun.*, 2000, no. 15, pp. 1409-1410.
- Cupta S. C., Yusuf M., Sharma S., Arora S. Photo isomerization of allyl ethers: syntheses of vinyl ethers. *Tetrahedron Lett.*, 2002, vol. 43, no. 38, pp. 6875-6877.
- Urbala M., Kuznik N., Krompiec S., Rzepa J. Highly selective isomerization of allyloxyalcohols to cyclic acetals or 1-propenyloxyalcohols. *Synlett*, 2004, no. 7, pp. 1203-1206.
- Handerson S., Schlaf M. Pa Uadium (II)-catalyzed transfer vinylation of protected monosaccharides. *Org. Lett.*, 2002, vol. 4, no. 3, pp. 407-409.
- Trofimov B.A., Malysheva S., Gusarova N.K., Tatarinova A.A., Henkelmann J. Sverkhosnovnaya kataliticheskaya sistema CsF-NAOH-dmso v sinteze 1,2-diviniloksiipropenov iz glitserina i atsetilena [Superbasic catalyst system CsF-NAOH-DMSO in the synthesis of 1,2-divinyloxypropenes from glycerol and acetylene] *Jurnal organicheskoy khimii*, 2003, vol. 39, no. 9, pp. 1428-1429.